

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

Publication number: JP9188634

Publication date: 1997-07-22

Inventor: URATA HISAO; AOSHIMA NORIYUKI; TAKAHARA JUN; NISHIMURA SUGIO

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international: **B01J31/14; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/02; C07C11/107; B01J31/12; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/14; B01J31/26; C07C2/30; C07C11/02**

- European:

Application number: JP19960000677 19960108

Priority number(s): JP19960000677 19960108

Report a data error here

Abstract of JP9188634

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably produce α -olefin oligomers, mainly 1-hexene starting from ethylene in high yield and selectivity by using a specific catalyst with industrial advantage.
SOLUTION: In the production of α -olefin oligomers, a catalyst prepared from at least three components, namely a chromium-containing compound, an alkylaluminum compound and a halogen-containing compound is used. As a chromium-containing compound, is used a chromium-pyrrolyl bond-containing compound prepared by reaction of a pyrrole compound selected from a pyrrole which may have a substituent or its metal salts with a chromium salt in a (halogenated) hydrocarbon solvent. This chromium-containing compound is brought into contact with an alkylaluminum compound in the presence of an α -olefin to prepare the catalyst for this invention. According to this process, instead of pyrrole which is poor in storage stability, this compound having a stable chromium-pyrrole bond is used to prepare the catalyst and objective α -olefin oligomers are obtained without complicated operations.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-188634

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	11/107	6958-4H	C 0 7 C	11/107
B 0 1 J	31/14		B 0 1 J	31/14
	31/26			31/26
C 0 7 C	2/30	6958-4H	C 0 7 C	2/30
	11/02	6958-4H		11/02
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-677	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月8日	(72) 発明者	浦田 尚男 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	青島 敬之 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	高原 潤 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 峻司 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 α -オレフィンの低重合、特にエチレンから1-ヘキセンを製造する工業的な方法を提供する。

【解決手段】 置換基を有してもよいピロール及びその金属塩から選ばれたピロール化合物とクロム塩とを、(ハロ)炭化水素溶液中で反応させて得られたクロム-ピロール結合を含むクロム化合物、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン含有化合物の少なくとも3成分から調製され、且つこの調製に際してのクロム含有化合物とアルキルアルミニウム化合物との接触は α -オレフィンの存在下に行なわれた触媒を用いて、 α -オレフィンを低重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 置換基を有してもよいビロール及びその金属塩から選ばれたビロール化合物とクロム塩とをハロゲンで置換されていてもよい炭化水素溶媒中で反応させて得られたクロム-ビロリル結合を含むクロム含有化合物、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン含有化合物の少なくとも3成分から調製され、且つこの調製に際してクロム含有化合物とアルキルアルミニウム化合物との接触は α -オレフィンの存在下に行なわれた触媒の存在下に、 α -オレフィンを低重合させることを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム塩が、 β -ジケトン、 β -ケトカルボン酸又は他のカルボン酸とクロムとの塩であることを特徴とする請求項1記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン含有化合物が、周期律表の III A、III B、IV A、V B 及び VI B 族から選ばれる元素を含む塩素化合物であることを特徴とする。請求項1又は2に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 クロム含有化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を、 α -オレフィンの存在下に同時に接触させることを特徴とする。請求項1ないし3のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液に α -オレフィン及びクロム含有化合物を導入することを特徴とする。請求項1ないし3のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 クロム含有化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液に α -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入することを特徴とする。請求項1ないし3のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】 クロム含有化合物とアルキルアルミニウム化合物とを、エチレン分圧 $3 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$ 以上のエチレンの存在下で接触させることを特徴とする。請求項1ないし6のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項8】 α -オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする。請求項1ないし7のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした高品質の α -オレフィン低重合体を、安定に、高収率かつ高選択率で製造することができる、工業的に有利な α -オレフィン低重

合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、クロム-ビロリル結合を持つクロム含有化合物と有機アルミニウム化合物の組み合わせからなるクロム系触媒を使用する方法が知られている。クロム-ビロリル結合を持つクロム含有化合物の製法としては、電子供与性溶媒中、クロム塩と金属ビロリドを反応させる方法が知られている（例えば、V. W. Seidel and W. Reichardt, Z. Anorg. Allg. Chem., 404, 225 (1974)、公開特許公報平3-128904）。

【0003】また、炭化水素溶媒中でクロム-ビロリル結合を持つクロム含有化合物を製造する方法が、南アフリカ特許ZA93/0350中に記載されている。この特許には、クロム化合物、ビロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライド源を共通の溶媒中で混合してクロム系触媒を調製し、次いでこの触媒を使用して α -オレフィンを低重合する方法が提案されている。一方、本発明者らは、クロム塩とビロール化合物を炭化水素溶媒中で反応させて得られるクロム含有化合物、 α -オレフィン、およびアルキルアルミニウムを特定の方法で接触させることにより、 α -オレフィンの低重合活性を著しく向上させる方法を提案した（特開平6-157655号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のクロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物の製法のうち、電子供与性溶媒を用いる製法では、生成物の単離操作が煩雑であり、且つ α -オレフィンの低重合触媒の成分として用いる場合には、用いた溶媒を十分に留置しなければ触媒活性が低下する欠点を有している。炭化水素溶媒を用いる南アフリカ特許ZA93/0350に記載された方法では、高い活性及び高い1-ヘキセンの選択率が達成されているが、触媒の安定性が低く、さらに低重合反応を行う際の反応方法が煩雑である為、触媒の貯蔵等を含め工業的に実施するという観点からは、如何にこれらの欠点を克服するかが重要な課題となる。

【0005】また、特開平6-157655号公報に記載された方法では、高い活性及び高い1-ヘキセンの選択率が達成されているが、工業的な製造方法という観点からは、触媒性能が未だ不十分である。本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、工業的に有利に1-ヘキセン等の高品質の α -オレフィン低重合体を安定に、高収率かつ高選択率で製造することができる α -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、クロム含有化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン

含有化合物の少なくとも3成分から調製された触媒であって、クロム含有化合物として、置換基を有していてもよいピロール及びその金属塩から選ばれたピロール化合物とクロム塩とを、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素溶媒中で反応させて得られたクロム-ピロール結合を含むものを用い、且つこのクロム含有化合物とアルキルアルミニウム化合物とを α -オレフィンの存在下に接触させることにより調製された触媒を用いて α -オレフィンを低重合させることにより、高品質の α -オレフィン低重合体を安定に、高収率かつ高選択率で製造することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明をより詳細に説明すると、本発明で触媒調製に用いるクロム含有化合物は、(ハロ)炭化水素溶媒中でクロム塩とピロール又はその金属塩とを反応させることにより得られたものである。クロム塩は、一般式

CrX_n

(式中、クロムの価数は0値ないし6値であり、Xは同一、又は、相互に異なる任意の有機又は無機の基もしくは陰性原子であり、nは1ないし6の整数である。)で表される。nの数としては2以上が好ましい。有機基としては、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシ基、 β -ケトエステル基およびアミド基等が例示される。有機基の炭素数は、通常1〜30である。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0008】また、上記のクロム化合物と電子供与体からなる錯体も好適に使用することができる。電子供与体としては、窒素、酸素、リンまたは硫黄を含有する化合物の中から選択される。窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ヒリジン、ジメチルヒリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチレンジアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリジン等が挙げられる。

【0009】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジエチルアセテート、ジメチルシタタン、ジグリコール、トリグリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。リン化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォロストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブ

チルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が挙げられる。

【0010】硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホキシド、チオフェン、ジメチルスルフィド等が挙げられる。これらの電子供与体を含む錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられる。クロム含有化合物の調製に用いるクロム塩としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムの β -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、 β -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種のシクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。これらのいくつかを例示すると、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 6, 6-トリメチルラテラル-3, 5-ヘプタジエノート)、Cr(P_hCOCH₂CO₂Ph)₃。(但し、P_hはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、Cr(CH₃COCH₂COCH₂CO₂H)₃、クロム(II)ビス(トリメチルシリル)アミド、Cr(CO)₈、(C₆H₅)₂Cr(CO)₃、(CO)₅Cr(C₆H₅)=CCH₃(OC₂H₅)₂、(CO)₅Cr(C₆H₅)=C(CH₃)₂(OC₂H₅)₂、CpCrCl₂(但しCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、(Cp*CrCl₂CH₃)₂(但しCp*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、(CH₃)₂CrCl₂等が挙げられる。これらの中で、特に好ましいのは、 β -ジケトナート塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、カルボン酸塩、 β -ケトカルボン酸塩等である。

【0011】本発明において触媒調製に用いられるクロム含有化合物には、クロム原子及びピロリル基が含まれていればよく、他に有機基又は無機基を有していてもよく、さらに、他の金属を含んでもよい。すなわち、以下に述べるクロム含有化合物の製造方法によれば、IA族、IIA族、III B族、又はIVB族の金属との混合物としてクロム化合物が得られる場合があるが、本発明においてはこのような混合物も含めてクロム含有化合物と総称するものとする。クロム含有化合物の調製に用いるピロール化合物は、ピロール若しくは置換ピロール又はこれらに対応する金属塩すなわち金属ピロリドである。

【0012】置換ピロールとしては、2, 5-ジメチルピロールの他に、4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-ホルミルピロール、2-アセチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピ

ロール、3, 4-ジエチルピロリド、テトラヒドロインドル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-2, 2'-ジピロメタンなどが挙げられる。また、金属ピロリドの金属としては、IA族、IIA族、IIIB族及びIVB族から選択されたものが用いられる。好ましい金属ピロリドとしては、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、リチウム-2, 5-ジメチルピロリド、ナトリウム-2, 5-ジメチルピロリド、カリウム-2, 5-ジメチルピロリド、セシウム-2, 5-ジメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド、エチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド)等が挙げられる。

【0013】また、リチウム-3, 4-ジクロロピロリド、ナトリウム-2, 3, 4, 5-テトラクロロピロリド、リチウム-2, 3, 4-トリメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2, 3, 4-トリメチルピロリド、ナトリウム-3, 4-ジエチルピロリド、ジエチルアルミニウム-3, 4-ジエチルピロリド等も用いられる。置換基を有するものを含め、遊離のピロリドは、対応する金属ピロリドと比較してクロム塩との反応性が極めて低く、且つ保存中に着色したり沈澱物が生成し易い。従って、クロム含有化合物の調製には金属ピロリドを用いるのが好ましい。クロム塩とピロリル化合物とを反応させる際の反応媒体である(ハロ)炭化水素溶媒としては、通常は炭素数3以下の炭化水素又はハロゲン化炭化水素が用いられる。そのいくつかを例示すると、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族および脂環式飽和炭化水素、1-ヘキセン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の脂肪族および脂環式不飽和炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。好ましくは、脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素、及びこれらの混合物が用いられる。

【0014】クロム塩とピロリル化合物とを(ハロ)炭化水素溶媒の中で反応させる方法としては、所望の比率でクロム塩とピロリル化合物とを混合し、好ましくは酸素分子の不在下、通常は常圧で反応させる。反応は任意の温度で行ない得るが、好ましくは溶媒の沸点以下で加熱しながら行う。所望により別途、超音波を照射しながら反応を行ってもよい。反応時間は特に限定されないが、通常は30分から48時間の間である。

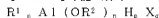
【0015】反応終了後、反応混合物から溶媒を留去することにより、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を単離することができる。別法として、反応終了後、反応混合物を静置して上澄み液を除去した後、または濾過後、残渣を好ましくは沸点の低い炭化水素、例

えばn-ヘキサン、で洗浄し、洗浄液を留去することによりクロム含有化合物を単離することもできる。反応溶媒及び洗浄液を留去するには、その沸点により高温または常温下に減圧で保持したり、不活性ガスを流通させる方法等がある。

【0016】さらに、クロム塩とピロリル化合物とを溶媒中で反応させて得られた溶液ないしは懸濁液を、そのままクロム含有化合物として触媒調製に用いても差し支えない。なお、クロム含有化合物を無機酸化物等の担体に担持して触媒調製に使用することもできるが、担体に担持せずに使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム含有化合物は、後述する特定の接触態様で使用されるが、かかる態様によれば、クロム含有化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム含有化合物を担体に担持せずに使用することにより、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大という問題をも回避することができる。

【0017】本発明においては、以上のようにして得られたクロム含有化合物を、アルキルアルミニウム化合物およびハロゲン含有化合物と組み合わせることで調製した触媒を用いて、 α -オレフィンの低重合反応を行う。アルキルアルミニウム化合物としては、

【0018】下記一般式



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは $0 \leq m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ であって、しかも $m+n+p+q=3$ である数を表す。)で示されるアルキルアルミニウム化合物が用いられる。例えば次のようなアルキルアルミニウム化合物を用いることができる。

【0019】下記一般式



(式中、 R^1 は前記と同じ)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物。

【0020】下記一般式



(式中、 R^1 およびXは前記と同じ。mは $1, 5 \leq m < 3$)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物。

【0021】下記一般式



(式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ。mは $0 < m < 3$ 、好ましくは $1, 5 \leq m < 3$)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物。

【0022】下記一般式



(式中、 R^1 は前記と同じ。 m は $0 < m < 3$ 、好ましくは 1 、 $5 < m < 3$) で示される水素化アルキルアルミニウム化合物。

【0023】また、下記一般式



(式中、 R^1 は前記と同じ。 m は $0 \sim 3$ の整数であり特に 1 以上が好ましい。) で示されるアルミノキサンも用いることができる。

【0024】このようなアルキルアルミニウム化合物のいくつかを例示すること、次の通りである。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドドリド、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン。

【0025】また、これらのアルキルアルミニウム化合物は2種以上の混合物として用いることもできる。好ましくは、ポリマーの副生が少ないトリアルキルアルミニウム化合物、特にトリエチルアルミニウムが用いられる。また、トリアルキルアルミニウム化合物と、アルキルアルミニウムモノクロリドやアルキルアルミニウムジクロリド等のハロゲン化アルキルアルミニウム化合物との混合物も好んで用いられる。

【0026】本発明において触媒調製に用いるハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよい。中でも、周期律表の IIIA、IIIB、IVA、IVB、VB、VIB 族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好ましく、ハロゲンとしては、塩素、臭素が好適に用いられるが、塩素が好ましい。具体的には、塩化スカルジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、アリルクロリド、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、ヘキサクロシクロヘキサン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、ジブチルスズジクロリド、三塩化ヒン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、四臭化ケイ素、ヨードメタン、ジヨードメタン、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化トリニウム、五塩化モリブデン、六塩化タングステン等が挙げられる。これらの化合物のうち、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、低重合反応を行う溶媒に可溶の化合物が好ましい。好ましいハロゲン含有化合物の例としては、四塩化

炭素、クロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。また、これらの2種以上の混合物を用いることもできる。

【0027】本発明においては、上記のクロム含有化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物から調製される触媒を使用して、溶液中で、 α -オレフィンの低重合を行う。この触媒調製に際しては、クロム含有化合物とアルキルアルミニウム化合物とを、 α -オレフィンの存在下に接触させることが必要である。この接触態様を採用することにより、触媒活性が著しく向上し、且つ、三量体物の選択率が非常に高く、また、得られる α -オレフィン低重合体の純度も極めて高いという利点がある。

【0028】具体的な接触態様としては、

- ① アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、 α -オレフィンおよびクロム含有化合物を導入する方法、
- ② クロム含有化合物およびハロゲン含有化合物を含む溶液中に、 α -オレフィンおよびアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、
- ③ アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 α -オレフィン、クロム含有化合物、およびハロゲン含有化合物を導入する方法、
- ④ クロム含有化合物を含む溶液中に、 α -オレフィン、アルキルアルミニウム化合物、およびハロゲン含有化合物を導入する方法、
- ⑤ α -オレフィン、アルキルアルミニウム化合物、およびハロゲン含有化合物を含む溶液中に、クロム含有化合物を導入する方法、
- ⑥ α -オレフィン、クロム含有化合物、およびハロゲン含有化合物を含む溶液中に、アルキルアルミニウム化合物を導入する方法、

などが挙げられる。これらの場合において、媒体としては通常は反応溶媒が用いられる。また、 α -オレフィンとしては、低重合反応に用いる α -オレフィンをを用いるのが普通であるが、他の α -オレフィンであってもよい。なお、本発明においては、予じめ触媒を調製して反応系に供給する以外に、反応原料の α -オレフィンの存在する反応系にクロム含有化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を供給して、反応系内で触媒を調製することもできる。すなわち反応帯域に、 α -オレフィン及び触媒構成成分をそれぞれ別個に供給して、その場で触媒を調製し、且つ低重合反応を行なわせることができる。 α -オレフィンがエチレン、プロピレンのように常温で気体である場合には、これらの含有溶液は取扱いが困難なもので、上記のうち④～⑥の方法による又は反応帯域に各触媒成分を供給する方法によるのが好ましい。

【0029】クロム含有化合物とアルキルアルミニウム化合物とを、 α -オレフィンの存在下に接触する態様で触媒を調製した場合に、 α -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由及び α -オレフィンの存在が活性を高くする理由は、未定であるが、次のように推定される。すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物を接触させると、クロム化合物はアルキルアルミニウム化合物によりアルキル化され、更に還元脱離反応により低原子価錯体へ還元される。この低原子価錯体は配位不飽和錯体である為、極めて不安定な化合物であり、それ単独では容易に分解してしまつて、触媒活性を示さなくなる。しかし、 α -オレフィンがこの還元反応に共存すると、この錯体は α -オレフィンをクロム金属上へ取り込み、 α -オレフィン低重合反応に適當なオレフィン錯体となる。このオレフィン錯体の生成反応は、共存させる α -オレフィンの量が多い程有利である。すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物を接触させる際、より高濃度の α -オレフィンを共存させると、より効率的にこのオレフィン錯体が生成する。従つて、 α -オレフィンがエチレンやプロピレンのように常温で気体の場合には、 3.1 kg/cm^3 以上の α -オレフィン分圧の下で両者を接触させるのが好ましい。

【0030】高濃度の α -オレフィンを用いる他の利点は、生成したオレフィン錯体の配位オレフィンが、系中に存在する遊離の α -オレフィンと解離平衡状態にある為、オレフィン錯体が更に安定化する点にある。このオレフィン錯体は、希薄な α -オレフィン存在下では、熱、空気、水に対して極めて不安定である。従つて、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを α -オレフィンの存在下に接触させると同時に低重合反応を開始する態様が最も好ましい。

【0031】本発明において用いられる原料の α -オレフィンは、置換、非置換の2～30の炭素原子を有するものである。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられる。特に本発明はエチレンの低重合に好適であり、エチレンから三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることができる。

【0032】本発明においては、溶媒の存在下、即ち反応原料の α -オレフィンそのものを溶媒として低重合反応を実施することもできるが、通常は溶媒を用いる。溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数1～20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン等の鎖状ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン

ン等のハロゲン化芳香族炭化水素等が用いられる。これらは単独で使用してもよく、また、2種以上の混合物として使用することもできる。

【0033】また、反応の主原料それ自体または主原料以外の α -オレフィンを溶媒として用いることもできる。溶媒用としては、4から30の炭素数を有する α -オレフィンが使用されるが、常温で液状のものが特に好ましい。これらの溶媒のうち、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭素数4～7の鎖状、あるいは脂環式の飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用した場合には、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0034】本発明におけるクロム化合物の使用量は、溶媒1リットルあたりクロムとして $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ である。特に $1 \times 10^{-6} \sim 0.05 \text{ mol}$ が好ましい。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム1モルにつき50ミリモル以上である。通常はクロム1モルにつき0.1モル以上のアルキルアルミニウム化合物を用いるのが、活性、三量体の選択率を向上させるので好ましい。しかし、クロム1モルにつき 10^4 モル以上のアルキルアルミニウム化合物を用いるのは、通常は無意味である。本発明においては、電子供与性溶媒中で製造したクロム含有化合物を用いる場合に比し、より少ないアルキルアルミニウム化合物の使用においても、得られる1-ヘキセンの純度が低下しないという特徴を持つ。

【0035】また、ハロゲン含有化合物の使用量は、クロム1モルにつき1ミリモル以上であるが、50ミリモル以上を用いるのが好ましい。ハロゲン含有化合物の使用量の上限は特に無く、例えばハロゲン化炭化水素を溶媒とする反応系に、クロム含有化合物、アルキルアルミニウム化合物及び α -オレフィンを供給して反応を行なうことができる。本発明による α -オレフィン低重合の反応温度は $0 \sim 250^\circ\text{C}$ であるが、好ましくは $0 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 150^\circ\text{C}$ である。反応圧力は常圧ないし 250 kg/cm^2 であるが、 100 kg/cm^2 以下で十分である。エチレン、プロピレンのような常温で気体の α -オレフィンを用いる場合には、前述の如く加圧下、特に 3.1 kg/cm^2 以上の α -オレフィン分圧下で反応を行なわせることが好ましい。反応時間は、1分から20時間の範囲であるが、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。反応形式は、回分式、半回分式、または連続式の何れであってもよい。なお反応系に水を共存させると、副生するポリマーの性状が改善されるので好ましい。共存させる水の量は、水素分圧として、通常、 $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。

【0036】副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分

離装置を使用し行うことができる。回収された α -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することができる。

【0037】

【実施例】以下に、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

ナトリウム-2，5-ジメチルピロリドの製造
NaH 9.9 mg (4.15 mmol) のテトラヒドロフラン懸濁液 15 ml に、2，5-ジメチルピロリル 37.4 mg (3.94 mmol) を、窒素雰囲気下、室温で滴下した。反応混合物を2時間加熱還流した後、室温まで冷却した。未反応のNaHを濾過し、濾液を減圧下に留去して、ナトリウム-2，5-ジメチルピロリドを粉末として定量的に得た。

【0038】クロム含有化合物の製造（その1）

クロム(III)アセチルアセトナート 4.62 g (13.2 mmol) のトルエン 40 ml 溶液に、窒素雰囲気下、粉末状のナトリウム-2，5-ジメチルピロリド 5.11 g (43.6 mmol) のトルエン (5 ml) 懸濁液を室温に加えた。反応混合物を5時間加熱還流したのち、反応混合物を室温まで冷却した。濾過して沈殿を除去し、濾液から溶媒を減圧下に留去して、オレンジ色から茶色の粉末 2.64 g を取得した。この粉末のクロムの含有量は 7.9 (重量) % であった。

【0039】クロム含有化合物の製造（その2）

クロム(III)アセチルアセトナート 4.63 mg (1.33 mmol) と、ナトリウムピロリドの粉末 35.4 mg (3.97 mmol) とを、トルエン 20 ml 中に加え、5時間加熱還流した。反応混合物を室温まで冷却したのち、濾過して沈殿を除去し、濾液から溶媒を減圧下に留去して、クロム含有化合物を 7.46 mg の収量で得た。この化合物のクロムの含有量は 8.4 (重量) % であった。

【0040】実施例1

150°C の乾燥器中で乾燥した 300 ml のオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブに、3 kg/cm² の耐圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けた。シクロヘキサン 120 ml、トリエチルアルミニウム 2.3、26 mg (0.2 mmol) を含むトリエチルアルミニウムのシクロヘキサン溶液 2 ml、及び四塩化スズ 0.27 mmol を含む四塩化スズのシクロヘキサン溶液 2 ml を、オートクレーブに仕込んだ。触媒フィード管には、クロム含有化合物の製造（その1）で得られたクロム含有化合物 10 mg をシクロヘキサン 1 ml でスラリー化して仕込んだ。オートクレーブを 80°C に加熱し、エチレンを触媒

フィード管に導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、エチレン及びクロム含有化合物と、トリエチルアルミニウム及びハロゲン含有化合物が接触し、エチレンの低重合が開始した。エチレンを全圧が 35 kg/cm² まで導入し、以後、全圧を 35 kg/cm² に、反応温度を 80°C に維持した。30 分後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。

【0041】全生成物は、50.78 g であり、また、単位時間あたり、クロム 1 g あたりのオレフィンの生成量は 128550 g であった。生成オレフィンの分布は表-1 に示したが、1-ヘキセンが主生成物であった。また、得られたヘキセン類に対する 1-ヘキセンの純度は 98.9 % であった。

【0042】実施例2

実施例1において、クロム含有化合物として、クロム含有化合物の製造（その1）で得られたクロム含有化合物を一年間保存したもの（目視では変色などは認められなかった）を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。全生成物は、42.93 g であり、また、単位時間あたり、クロム 1 g あたりのオレフィンの生成量は 108680 g であった。生成オレフィンの分布は表-1 に示したが、1-ヘキセンが主生成物であった。また、得られたヘキセン類に対する 1-ヘキセンの純度は 99.4 % であった。

【0043】実施例3

実施例1において、四塩化スズの代りに四塩化炭素 0.027 mmol を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。全生成物は、48.91 g であり、また、単位時間あたり、クロム 1 g あたりのオレフィンの生成量は 123822 g であった。生成オレフィンの分布は表-1 に示したが、1-ヘキセンが主生成物であった。また、得られたヘキセン類に対する 1-ヘキセンの純度は 98.6 % であった。

【0044】実施例4

実施例1において、クロム含有化合物として、クロム含有化合物の製造（その2）で得られたクロム含有化合物 10 mg を使い、かつ、トリエチルアルミニウムの量を 0.242 mmol、四塩化スズの量を 0.032 mmol とする以外は、実施例1と同様に反応を行った。全生成物は、2.57 g であり、また、単位時間あたり、クロム 1 g あたりのオレフィンの生成量は 6116 g であった。生成オレフィンの分布は表-1 に示したが、1-ヘキセンが主生成物であった。また、得られたヘキセン類に対する 1-ヘキセンの純度は 97.7 % であった。

【0045】比較例1

オートクレーブに、シクロヘキサン 120 ml、蒸留した 2，5-ジメチルピロリル 7.37 mg (0.0775 mmol) のヘプタン懸濁液、四塩化スズ 13.5 m

g (0.052mmol) のヘプタン溶液、およびトリエチルアルミニウム4.4.5mg (0.39mmol) のヘプタン溶液をこの順で仕込み、一方、触媒フィード管にクロム (III) 2-エチルヘキサノエート12.5mg (0.026mmol) をヘプタン1mlに溶解した溶液を仕込み式以外は、実施例1と同様に反応を行った。全生成物は、84.90gであり、クロム (III) 2-エチルヘキサノエート1gあたりのオレフィン生成量は6792gであった。また、単位時間あたり、クロム1gあたりのオレフィンの生成量は125800gであった。生成オレフィンの分布は表-1に示したが、1-ヘキセンが主生成物であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は99.5%であった。

【0046】比較例2

蒸留した2,5-ジメチルピロールの代りに、極微量の空気存在下、30日間、遮光せずに保存してオレンジ色に変色し、かつオレンジ色の沈澱物が生成した2,5-ジメチルピロールを用いた以外は、比較例1と同様に反

応を行った。全生成物は、20.85gであり、クロム (III) 2-エチルヘキサノエート1gあたりのオレフィン生成量は1668gであった。また、単位時間あたり、クロム1gあたりのオレフィンの生成量は30884gであった。生成オレフィンの分布は表-1に示したが、1-ヘキセンが主生成物であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は98.8%であった。

【0047】

【発明の効果】本発明方法によれば、保存安定性の悪いピロール類の代りに、これをクロムと結合させて安定なクロム-ピロール結合を有する化合物として触媒調製に用いるので、煩雑な操作なしで工業的に1-ヘキセン等の α -オレフィンの低重合物を安定に、高収率かつ高選択率で製造することができる。

【0048】

【表1】

表-1

反応生成物の組成 (重量%)

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	比較例-1	比較例-2
C ₄	0.05	0.02	0.04	0.44	0.04	0.02
C ₅	91.8	95.1	91.5	92.8	92.8	94.7
C ₆ 中の1-ヘキセン	98.9	99.4	98.6	97.7	99.5	98.8
C ₈	0.52	0.53	0.48	1.81	0.30	0.69
C ₁₀₋₂₀	7.50	4.06	7.79	3.18	7.30	4.49
C ₂₂₋₃₀	0	0	0	0	0	0
Wax	0	0	0	0	0	0
副生ポリエチレン	0.18	0.32	0.18	1.71	0.02	0.1

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

// C 07 B 61/00

識別記号

300

片内整理番号

F I

C 07 B 61/00

技術表示箇所

300

(72) 発明者 西村 杉雄

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町100番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内